

51

Int. Cl.:

B 01 j, 1/24

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 c, 3

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2233 428

Aktenzeichen: P 22 33 428.7

Anmeldetag: 7. Juli 1972

Offenlegungstag: 25. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

16. Juli 1971

33

Land:

Schweiz

31

Aktenzeichen:

10479-71

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Einkapselung von in einer Flüssigkeit fein verteilten Substanzen nach dem Sprühkondensationsverfahren

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dr. rer. nat.;
Türk, D., Dr. rer. nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
4000 Düsseldorf-Benrath

72

Als Erfinder benannt:

Speiser, Peter, Prof. Dr., Forch; Merkle, Hans Peter, Zürich;
Schibler, Luzius, Dr., Riehen, Basel (Schweiz)

DT 2233428

1 - 7631/+

Deutschland

Verfahren zur Einkapselung von in einer Flüssigkeit fein verteilten Substanzen nach dem Sprühkondensationsverfahren

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Einkapselung von in einer Flüssigkeit fein verteilter Substanz nach dem Sprühtrocknungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die einzukapselnde Substanz in einem Verteilungsmittel in Gegenwart eines zur Bildung eines im Verteilungsmittel schwerlöslichen polymeren Produktes befähigten reaktiven Systems fein verteilt und die so erhaltene Zubereitung der Sprühtrocknung unterwirft, sodass das reaktive System unter Bildung von Kapselwänden spontan polymerisiert und trockene Polymerkapseln erhalten werden.

209884/0956

Als reaktive Systeme kommen sowohl Ein- wie Mehrkomponentensysteme in Betracht, welche unter bestimmten Umständen, z.B. bei saurer Reaktion und/oder höherer Temperatur durch Polymerisation in einen irreversibel unlöslichen Zustand übergeführt werden können.

Unter polymeren Produkten sind im vorliegenden Fall Produkte zu verstehen, welche insbesondere durch Polykondensation erhalten werden. Da der Kondensationsprozess mit Hilfe der Sprühtrocknung vollzogen wird, kann er auch mit dem Begriff der Sprühkondensation umschrieben werden.

Als bevorzugte reaktive Systeme seien z.B. Phenoplastvorkondensate oder insbesondere Aminoplastvorkondensate erwähnt, welche zweckmässig im Verteilungsmittel löslich sind.

Besonders geeignete reaktive Systeme bilden die Aminoplastvorkondensate, worunter Additionsprodukte von Formaldehyd an methylierbare Stickstoffverbindungen (= Aminoplastbildner) verstanden werden. Als sogenannte Aminoplastbildner seien hier genannt:

1,3,5-Aminotriazine wie N-substituierte Melamine, z.B. N-Butylmelamin, N-Trihalogenmelamine, sowie

209884/0956

Ammelin, Guanamine, z.B. Benzoguanamin, Acetoguanamin oder auch Diguamine. Weiter kommen auch in Frage Alkyl- oder Arylharnstoffe und -thioharnstoffe, Alkylenharnstoffe oder -diharnstoffe, z.B. Aethylenharnstoff, Propylenharnstoff, Acetylendiharnstoff oder 4,5-Dihydroxyimidazolidon-2 und Derivate davon, z.B. das in 4-Stellung an der Hydroxylgruppe mit dem Rest $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ substituierte 4,5-Dihydroxyimidazolidon-2. Vorzugsweise werden die Methylolverbindungen des Harnstoffes und des Melamins verwendet. Besonders wertvolle Produkte liefern im allgemeinen möglichst hoch methylierte Produkte. Als Ausgangsprodukte eignen sich sowohl die vorwiegend monomolekularen als auch höher vorkondensierte Verbindungen. Die als Ausgangsprodukte für die Herstellung der Reaktivtenside verwendeten Aminoplastvorkondensate können auch als Aether von Alkanolen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere als Methyläther, vorliegen.

Die Herstellung derartiger Aminoplastvorkondensate ist bekannt und erfolgt, sofern im wässrigen Medium gearbeitet wird, dadurch, dass z.B. 1 Mol Harnstoff oder Melamin in einer solchen Menge einer wässrigen, etwa 37%igen Formaldehyd-Lösung aufgelöst wird, dass auf 1 Mol Harnstoff etwa 1 - 3 Mole Formaldehyd und auf 1 Mol Melamin etwa 3 - 6 Mole Formaldehyd entfallen. Die dabei ent-

209884/0956

standenen Lösungen werden gegebenenfalls weiter mit Wasser verdünnt, durch Zugabe von schwachen Basen, z.B. Ammoniaklösung oder Triäthanolamin auf etwa pH 8 eingestellt und bei Temperaturen von 20 - 60° C einige Zeit leicht vorkondensiert. Unter Umständen werden diese Vorkondensate zur Verbesserung ihrer Wasserlöslichkeit an den Methylolgruppen teilweise oder vollständig mit höchstens 3 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkoholen veräthert. Von besonderem Interesse ist die Verätherung mit Methanol zu den entsprechenden Methylolmethyläthern. Die Lösungen der Vorkondensate sind im Neutralen bis leicht Alkalischen gekühlt einige Zeit haltbar. Diese Aminoplastvorkondensate geringer Oberflächenaktivität können für sich allein oder in Mischung mit andern reaktiven Systemen verwendet werden. Weitere geeignete reaktive Systeme sind reaktive Tenside.

Unter Tensiden werden allgemein in Wasser oder auch organische Lösungsmittel lösliche amphiphile Substanzen verstanden, welche die Oberflächenspannung des Lösungsmittels herabsetzen und die daher als Emulgatoren oder Dispergatoren wirken. Tensidmoleküle weisen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Gruppen auf und haben die Eigenschaft, sich an den Phasengrenzen (z.B. Öl-Wasser) anzureichern. Reaktive Tenside sind ausserdem dazu befähigt, unter bestimmten Umständen, vorzugsweise bei saurer Reaktion oder

209884/0956

höherer Temperatur, zu vernetzen, wobei unlösliche, harzartige Kondensate entstehen, welche keine Tensideigenschaften mehr aufweisen. Besonders reaktionsfreudige Tenside dieser Art leiten sich von Aminoplasten, vorzugsweise Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Verbindungen ab, welche sowohl mit hydrophoben als auch mit hydrophilen Gruppen substituiert sind. Derartige reaktive Tenside, welche erfindungsgemäss verwendet werden, sind bekannt, z.B. aus den französischen Patentschriften 1.065.686, 1.381.811, 1.470.103 und 1.581.989.

Reaktive Tenside der genannten Art eignen sich vorzüglich zur Herstellung feindisperser Systeme, worunter Emulsionen und Dispersionen zu verstehen sind, deren Teilchendurchmesser in der Regel durchschnittlich 1μ , vorzugsweise sogar weniger als 1μ beträgt. In geeigneter Weise verdünnt, laufen solche Dispersionen ohne Rückstand durch gewöhnliche Filter, gegebenenfalls sogar durch gehärtete Filter hindurch. Selbst schwer dispergierbare Substanzen wie z.B. viskose Klebstofflösungen können in geeigneten Apparaten mittels solcher Tenside in feinste Verteilung gebracht werden.

Die allgemeine Eigenschaft von Tensiden, sich an den Phasengrenzen anzureichern und die spezielle Fähig-

209884/0956

keit reaktiver Tenside, insbesondere in saurer Umgebung zu vernetzen, macht die letzteren für die Einkapsulierungstechnik geeignet.

Bei den erfindungsgemäss verwendeten reaktiven Tensiden handelt es sich vorzugsweise um stark oberflächenaktive Aminoplastvorkondensate.

Besonders geeignete reaktive Tenside sind methyloolgruppenhaltige Aminoplastvorkondensate, welche

- a) Reste von mindestens 4 Kohlenstoffatomen enthaltenden Monohydroxyverbindungen und
 - b₁) Reste von einem hydroxylgruppenhaltigen Amin oder
 - b₂) Reste eines Polyäthylenglykols oder
 - b₃) Reste eines mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Alkohols und Reste von an Kohlenstoffatome gebundenen Me-O₃S-Gruppen, wobei Me ein Alkalimetallatom bedeutet oder
 - b₄) Reste von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, welche mit der Hydroxylgruppe an das Aminoplastvorkondensat gebunden sind, und gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen Amin,
- enthalten.

Unter den Aminoplastvorkondensaten, von denen sich diese reaktiven Tenside ableiten, werden ebenfalls die vorher erwähnten Produkte, die aus Formaldehyd und

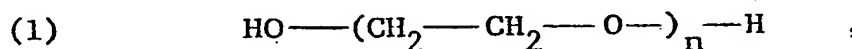
209884/0956

einem Aminoplastbildner erhalten werden, bevorzugt.

Als reaktive Tenside werden bevorzugt stark oberflächenaktive verätherte Methylolharnstoffe oder insbesondere Methylolmelamine verwendet.

Unter der Vielzahl von reaktiven Tensiden, die für das erfindungsgemässe Verfahren geeignet sind, gibt es nichtionische, anionische und kationische Tenside.

Besonders geeignete nichtionische reaktive Tenside sind z.B. härtbare verätherte Methylolgruppen enthaltende Aminoplastvorkondensate, deren Methylolgruppen teilweise mit Hydroxyverbindungen der Formel



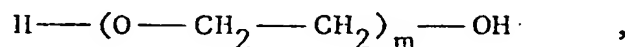
worin n eine ganze Zahl von 2 bis 115 bedeutet, und teilweise mit einem 4 bis 7 Kohlenstoffatome aufweisenden Monoalkohol veräthert sind.

Verbindungen der Formel (1) sind bevorzugt Polyäthylenglykole. Bei den Monoalkoholen handelt es sich z.B. um Amylalkohole, Hexanol-(1), 2-Aethylbutanol-(1), Dodecanol, Benzylalkohol, Stearylalkohol oder vor allem n -Butanol.

209884/0956

Von besonderem Interesse als reaktive Tenside sind härtbare Aether von Methylolharnstoffen oder Methylolmelaminen, deren Methylolgruppen teilweise mit einem Polyäthylenglykol vom durchschnittlichen Molekulargewicht 1000 bis 5000 und teilweise mit einem Alkanol mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen veräthert sind. Reaktivtenside dieser Art werden in der französischen Patentschrift 1.381.811 beschrieben.

Als reaktive Tenside mit anionischem Charakter verwendet man z.B. verätherte Methylolgruppen enthaltende Aminoplastvorkondensate, deren Methylolgruppen teilweise mit mindestens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Monohydroxyverbindungen und teilweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen umgesetzt sind, und welche an Kohlenstoffatome gebundene $\text{Me-O}_3\text{S}$ -Gruppen, wobei Me ein Alkalimetallatom bedeutet, enthalten. Bei Me kann es sich also z.B. um ein Natrium-, Kalium- oder Lithiumatom handeln. Besonders geeignete Tenside dieser Art sind vor allem verätherte Methylolharnstoffe oder Methylolmelamine, deren Methylolgruppen teilweise mit Alkanolen, welche 4 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, und teilweise mit Alkoholen der Formel



209884/0956

2233428

worin m eine ganze Zahl von höchstens 25 darstellt, veräthert sind und welche an Kohlenstoffatome gebundene $\text{Me-O}_3\text{S}$ -Gruppen, wobei Me ein Alkalimetallatom bedeutet, enthalten. Solche anionischen Reaktivtenside werden in der französischen Patentschrift 1.470.103 beschrieben.

Andere interessante reaktive Tenside mit anionischem Charakter sind z.B. verätherte Methylolgruppen enthaltende Aminoplastvorkondensate, deren Methylolgruppen teilweise mit Monohydroxyverbindungen, welche 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, teilweise mit aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, welche 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls teilweise mit einem Alkanolamin, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, veräthert sind. Unter diesen Reaktivtensiden werden insbesondere verätherte Methylolharnstoffe oder Methylolmelamine bevorzugt, deren Methylolgruppen teilweise mit Alkanolen, welche 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, teilweise mit gesättigten Hydroxyalkancarbonsäuren, welche 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, und gegebenenfalls teilweise mit Aethanol-, Diäthanol- oder Triäthanolamin veräthert sind. Derartige anionische Reaktivtenside werden in der französischen Patentschrift 1.581.989 beschrieben.

Als sogenannte kationische reaktive Tenside

209884/0956

2233428

werden bevorzugt Aminoplastvorkondensate verwendet, deren Methylolgruppen teilweise mit einem Alkanol oder einer Fettsäure, welche je mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten und teilweise mit einem Alkanolamin, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, umgesetzt sind. Besonders geeignete Vertreter von Tensiden dieser Art sind Methylolmelamine, deren Methylolgruppen teilweise mit einem Alkanol, welches 4 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und teilweise mit Äthanol-, Diäthanol- oder Triäthanolamin veräthert sind. Kationische Reaktivtenside dieser Art werden in der französischen Patentschrift Nr. 1.065.686 beschrieben.

Ferner kommen zur Bildung des reaktiven Systems wie schon erwähnt sogenannte Phenoplastvorkondensate in Betracht. Hierbei handelt es sich um Phenol-Aldehyd-Vorkondensate. Als Phenol kommen hier insbesondere das Phenol selber, doch auch substituierte Phenole wie o-, p- oder m-Kresol in Betracht. Es handelt sich hier also bevorzugt um Phenol-Formaldehyd-Vorkondensate.

Beim erfindungsgemässen Verfahren kann die Ueberführung der reaktiven Tenside bzw. der Aminoplastvorkondensate geringer Oberflächenaktivität in den irreversibel unlöslichen Zustand durch verschiedenartige Massnahmen eingeleitet und zu Ende geführt werden. Zu erwähnen sind

209884/0956

insbesondere Erhöhung der Temperatur, Einstellung bestimmter pH-Werte, Zusatz von Stoffen, die sich mit den Tensiden bzw. Aminoplastvorkondensaten unter Bildung hochmolekularer Produkte umsetzen, und vor allem der Zusatz von sogenannten Härtungskatalysatoren, welche sauer reagieren.

Im Falle, dass in wässrigem Medium eingekapselt wird, beträgt der pH-Wert der Zubereitung vorteilhaft 2 bis 5. Zur Einstellung des pH-Wertes eignen sich vor allem aliphatische Carbonsäuren, welche weniger flüchtig sind als das Verteilungsmittel, z.B. die Citronensäure oder anorganische Säuren, wie die Salz- oder Phosphorsäure, ferner saure oder hydrolysierbare Salze wie Aluminiumsulfat, Titanoxychlorid, Magnesiumchlorid, Ammoniumsalze starker Säuren, wie Ammoniumchlorid, -nitrat, -sulfat oder -dihydrogenphosphat. Es kommen auch Oxydationsmittel, die Formaldehyd zu Ameisensäure zu oxydieren vermögen, wie Wasserstoffsuperoxyd, in Betracht. Die Verwendung von Säuren hat sich indessen als am zweckmässigsten erwiesen.

Die Einsatzmengen des reaktiven Systems und der einzukapselnden Substanz können sehr verschieden sein, je nach Anwendungszweck der Kapseln und der Art der einzukapselnden Substanz. Zum Einkapseln von flüssigen Substanzen hat es sich als zweckmässig erwiesen, auf 100 Gewichtsteile

209884/0956

Flüssigkeit 5 bis 100 Gewichtsteile der Komponente des reaktiven Systems einzusetzen. Bei festen einzukapselnden Substanzen liegen die unteren Grenzen dieser Einsatzmengen in der Regel etwas höher, d.h. auf 100 Gewichtsteile feste Substanz verwendet man z.B. 30 bis 100 Gewichtsteile der Komponenten des reaktiven Systems. Die Gewichtsteile beim reaktiven System beziehen sich hier natürlich auf das trockene Produkt.

Wie bereits erwähnt, wird vorzugsweise Wasser als Verteilungsmittel verwendet, wobei man als fein verteilte Substanz einen in Wasser unlöslichen oder nur schwer löslichen und mit Wasser nicht reagierenden Stoff verwendet. Umgekehrt ist es aber durchaus möglich, dass man als Verteilungsmittel mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel und als fein verteilte Substanz wasserlösliche Stoffe oder wässrige Lösungen davon verwendet.

Als Beispiele derartiger Verteilungsmittel seien aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Tetra- und Decahydronaphthalin, Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff erwähnt.

Der Anteil an eingekapselter Substanz, bezogen auf die Gesamtkapselmasse, kann sehr verschieden sein. Er

209884/0956

kann nur 20 Gewichtsprozent oder bis zu 99 Gewichtsprozent betragen. Vorzugsweise beträgt er jedoch 50 bis 95 Gewichtsprozent. Je nach Verwendungszweck können die Wände der Kapseln mehr oder weniger stark hergestellt werden. Die Wände können somit hart oder flexibel gemacht werden. Auch lässt sich der Grad der Porosität der Kapselwände so nach Belieben einstellen.

Die erwähnten reaktiven Verbindungen können für sich allein oder auch in Mischungen zur Verkapselung im Sinne dieser Erfindung benützt werden. Hierbei sind Mischungen physikalischer Art denkbar, d.h. Mischungen verschiedener Vorkondensate oder reaktiver Tenside oder Mischungen von Vorkondensaten mit reaktiven Tensiden. Erfindungsgemäss können aber auch chemische Mischungen verwendet werden, d.h. Vorkondensate oder reaktive Tenside, die aus Mischungen verschiedener Aminoplastbildner hergestellt werden.

Die vor der Umhüllung erforderliche Dispergierung der einzukapselnden Substanz im Verteilungsmittel erfolgt mit Vorteil durch die Zugabe von reaktivem Tensid zum Verteilungsmittel. Der Vorteil der Verwendung von reaktivem Tensid liegt darin, dass dieses bei der durch Sprühtrocknung erfolgten Verkapselung seinen tensidischen Charakter verliert und durch die Polykondensation Bestandteil der Hülle

209884/0956

wird. Erfindungsgemäss besonders geeignet sind Mischungen von nicht tensidischen reaktiven Vorkondensaten mit geringen Anteilen an reaktiven Tensiden. Besonders vorteilhaft sind Mischungen von 5 - 20 Gewichtsteilen nicht tensidischen Vorkondensats mit 1 Gewichtsteil Reaktivtensid.

Die zur Sprühtrocknung vorgesehenen Zubereitungen, die erfindungsgemäss ein reaktives System, ein Verteilungsmittel und eine einzukapselnde Substanz enthalten, können neben einem kondensierbaren Hilfsstoff noch weitere Hilfsstoffe und Zusätze enthalten.

So können z.B. im Verteilungsmittel lösliche Schutzkolloide und Verdickungsmittel zugesetzt werden. Diese Stoffe können einmal die Viskosität der zur Sprühtrocknung vorgesehenen Emulsionen und Suspensionen und damit die Teilchengrösse der dabei gebildeten Kapseln und Mikrokapselfen beeinflussen. Andererseits können sie die Hüllenqualitäten der kondensierten reaktiven Systeme beeinflussen, indem sie mit diesen zusammen ein sich gegenseitig durchdringendes Gerüst bilden. In einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, wird ein darin lösliches Schutzkolloid oder Verdickungsmittel aus der Kapselwand herausgelöst. Die sich dadurch ergebenden mechanischen Eigenschaften und die Permeabilität der Hüllen hängt vom Anteil des Schutzkolloides

209884/0956

oder Verdickungsmittels in der Hülle ab. Als Hilfsstoffe in diesem Sinne können z.B. Methylzellulose, Hydroxypropylzellulose, Stärkekleister, Gummi arabicum und Polyvinylpyrrolidon u.a. verwendet werden.

Zur Dispergierung des einzukapselnden Materials im Verteilungsmittel können neben den erwähnten reaktiven Tensiden auch nicht reaktive, oberflächenaktive Stoffe zugesetzt werden. Diese können sowohl ionischen als auch nichtionischen Charakter haben. Diese Stoffe sind nach der Einkapselung Bestandteil der Hülle und verbessern daher bei der Wiederdispergierung der Kapseln in einem Lösungsmittel, z.B. Wasser, die Benetzbarkeit der Teilchen und unter Umständen die Permeabilität der Hüllen.

Bei der Verkapselung hochaktiver Wirkstoffe können diese mit dispersen Füllmitteln gemischt, auf diese z.B. durch Granulation aufgebracht oder adsorbiert sein. Als Füllmittel kommen organische oder anorganische, meist indifferente Stoffe in Betracht, z.B. Stärke, hochdisperse Zellulosederivate, Bentonit, Kaolin, Gips, Kieselsäure und andere.

Auch ein Zusatz von Weichmachern und anderen im Verteilungsmittel löslichen Verbindungen als Hilfsstoffe wie z.B. Laktose, Sacharose oder organischen und anor-

209884/0056

ganischen Salzen kommt in Betracht.

Als fein zu verteilende Substanzen gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren kommen feste oder flüssige Substanzen in Betracht.

Feststoffe werden bevorzugt in Gegenwart eines reaktiven Tensides dispergiert und gegebenenfalls durch Mahlung so zerkleinert, dass eine stabile Dispersion entsteht.

Sofern als reaktives System nicht Reaktivtenside verwendet werden, können die einzukapselnden Substanzen auch durch starkes Rühren unmittelbar vor dem Versprühen fein verteilt werden.

Handelt es sich bei der einzukapselnden Substanz, d.h. der inneren Phase um eine Flüssigkeit, so darf sie im Verteilungsmittel, d.h. in der äusseren Phase nicht löslich oder doch zum mindesten mit dieser nicht mischbar sein. Allgemein kann gesagt werden, dass die äussere und die innere Phase so gewählt werden sollen, dass weder wesentliche Mengen der einen Phase von der andern gelöst werden, noch unerwünschte chemische Umsetzungen stattfinden. Als dispergierte Feststoffe können die verschiedenartigsten Wirkstoffe wie Pigmente, Füllmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel

209884/0956

mittel, Riechstoffe, Fette, Wachse, Paraffin, Düngemittel oder Pharmazeutika verwendet werden. Als flüssige zu emulgierende Stoffe kommen unverdünnte flüssige Wirkstoffe wie z.B. Paraffinöl oder Lösungen flüssiger oder fester Wirkstoffe in geeigneten Lösungsmitteln in Betracht. Bevorzugt sind im allgemeinen flüssige Stoffe, die einen hohen Siedepunkt aufweisen, bzw. schwerflüchtig sind. Als Beispiele seien hier Phthalsäuredibutylester und Phosphorsäuretrikresylester, chloriertes Diphenyl, genannt. Ferner kommen hier auch andere, weniger schwerflüchtige wasserunlösliche Lösungsmittel wie z.B. Petrol, Toluol oder Xylol in Betracht. In Wasser schwerlösliche organische Lösungsmittel lassen sich somit beim vorliegenden Verfahren auf zwei verschiedene Arten anwenden, einmal als Verteilungsmittel für eine wässrige innere Phase (Wasser-in-Oel-Emulsion) und dann als innere Phase, wobei sie im allgemeinen noch mindestens einen Stoff, z.B. einen Fettfarbstoff, einen Farbbildner, einen Klebstoff, gelöst enthalten (Oel-in-Wasser-Emulsion). Ebenso können Wasser, bzw. wässrige Lösungen, als äussere oder als innere Phase in Betracht kommen. In einer inneren wässrigen Phase können beispielsweise Salze, Farbstoffe oder Klebstoffe gelöst sein. Es kann auch der Fall eintreten, wie etwa bei Fetten, Wachsen oder Paraffinen, dass die innere Phase, die diese Stoffe bilden, zunächst infolge höherer Arbeits-

209884/0956

temperatur flüssig ist, sodass eine Emulsion vorliegt, und dann bei der Abkühlung in den festen Zustand übergeht. Ähnlich können aus wässrigen Lösungen, die in einer nicht-wässrigen äusseren Phase emulgiert werden, im Verlauf des Verfahrens oder nachher gelöste Stoffe innerhalb der Kapseln auskristallisieren.

Die Sprühtrocknung, auch Zerstäubungstrocknung genannt, ist an sich bekannt und zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens können die üblichen Sprühtrocknungsvorrichtungen verwendet werden, also z.B. ein Scheiben-, ein Propeller- oder ein Düsenzerstäuber (vgl. z.B. "Seifen-Oele-Fette-Wachse" 1961, Seiten 750-752 und 794-795 oder "Soap and Chemical Specialties", Februar 1962, Seiten 147 - 149 und 157, oder Römp, Chemie-Lexikon, 6. Auflage 1966, Bd. III).

Vorzugsweise wird die Sprühtrocknung bei Temperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere 50 bis 200°C in einem Gasstrom durchgeführt, wobei als Gas vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxyd oder insbesondere Luft verwendet wird.

Massgebend für die anzuwendende Temperatur ist in erster Linie das Verteilungsmittel bzw. dessen Siedepunkt, indem natürlich vorteilhaft oberhalb des Siedepunktes des Verteilungsmittels versprüht wird. Weiter spielt

209884/0956

hier auch die Thermostabilität der einzukapselnden Substanz eine grosse Rolle.

Vorzugsweise verwendet man einen Scheibenturbinenzerstäuber, welcher 5000 bis 40'000 Umdrehungen pro Minute macht.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber bekannten Verfahren, worin Polymerisatzubereitungen sprühgetrocknet werden, beruhen vor allem darin, dass z.B. lyophile Systeme gleichzeitig, d.h. in einem Arbeitsgang gesprüht bzw. dispergiert, polymerisiert und getrocknet werden können. Dieser technische Vorteil wirkt sich natürlich auch wirtschaftlich aus.

Da während der Sprühtrocknung die das reaktive System enthaltende Zubereitung sehr rasch aufgeheizt wird, bewirkt die daraus resultierende momentane Temperaturerhöhung eine sofortige Polymerisation des reaktiven Systems. Infolge dieser raschen Erwärmung und der sofortigen Oberflächenvergrösserung beim Versprühen bestehen beim erfindungsgemässen Verfahren auch sehr günstige Wärmeübertragungsverhältnisse, welche die Polymerisation ebenfalls beschleunigen. Auch der schnelle Entzug flüchtiger Produkte (z.B. Wasser, Formaldehyd) bei der Polymerisation während des Versprühens wirkt sich beschleunigend auf die Reaktion aus.

209884/0956

Das Zersprühen mit Hilfe von Düsen unter hohem Druck mit Scheibenzerstäubern bzw. hochtourigen Propellern bewirkt eine zusätzliche Dispergierung und verhindert zugleich Sekundäragglomeration der dispersen Phase während des sehr kurzen Polymerisations- und Trocknungsvorganges.

Die zur Verkapselung vorgesehenen Suspensionen oder Emulsionen erfahren bei der Sprühtrocknung zunächst eine feine Zerteilung. Diese ist erfahrungsgemäss bei der Verwendung von Scheibenturbinenzerstäubern am feinsten und am regelmässigsten. Die Viskosität der Verteilungsflüssigkeit sollte in der Regel so gewählt werden, dass der auf den flüssigen oder festen Teilchen haftende Flüssigkeitsfilm durch die hohe Relativgeschwindigkeit am Scheibenrand nicht von den Teilchen abgerissen wird, sondern dass er auf der Oberfläche der Teilchen erhalten bleibt und dort kondensiert wird. Wird der Flüssigkeitsfilm abgerissen, kondensiert das reaktive System isoliert in kleinen Tröpfchen, wird aber nicht zur Verkapselung ausgenützt. Bei geeigneter Relation zwischen Viskosität der Verteilungsflüssigkeit und Umdrehungsgeschwindigkeit des Scheibenzerstäubers bilden sich Tröpfchen, die die Kernmaterialien einzeln oder in Agglomeraten vollständig umschlossen halten. Bei der anschliessenden Polykondensation der Mullen bildet sich durch Vernetzung ein unlösliches, dichtes Gerüst, das die

209884/0356.

BAD ORIGINAL

äussere Gestalt der beim Versprühen gebildeten Tröpfchen aufweist und die Kernpartikel vollständig umschliesst.

Insbesondere bei der Verkapselung flüssiger Substanzen werden an die mechanischen Erfordernisse der Kapseln zur Verhinderung des Bruchs der Hüllen grössere Anforderungen gestellt als bei der Verkapselung fester Substanzen, die allein schon eine gewisse mechanische Festigkeit gewährleisten. Bei flüssigen Kernmaterialien wird der Anteil an Hüllmaterialien daher im allgemeinen grösser gewählt werden als bei der Verkapselung fester Substanzen.

Durch die Wahl der Dispergier- und Sprühbedingungen können Primärkapseln fast beliebiger Teilchengrösse hergestellt werden, welche nicht zu Sekundäragglomeraten verklumpt sind.

In der Regel beträgt der Durchmesser dieser Kapseln bzw. Mikrokapseln 0,1 bis 100 μ und gegebenenfalls mehrere μ , vorzugsweise 1 bis 50 μ oder insbesondere 10 bis 30 μ .

Die trockenen Kapseln stellen ein feines, frei-fliessendes Pulver dar. Sie können ferner als Suspension in einer Flüssigkeit, als geformte Körper, in Tabletten

BAD ORIGINAL

209884/0956

gepresst, als Ueberzug auf eine Oberfläche oder in irgendeiner anderen Art verarbeitet werden, in welchen die Kapseln zunächst als solche erhalten bleiben.

Die Kapseln sind sehr lange haltbar. Selbst Temperaturen von etwa 100° C wirken nicht störend auf die Kapselqualität, sofern keine wärmeempfindlichen Substanzen eingekapselt worden sind.

Die eingekapselte, fein verteilte Substanz kann auf verschiedene Weise aus den Kapseln freigesetzt werden. In der Regel geschieht dies mechanisch, durch Bruch der Kapselwand, indem man Druck auf diese anwendet. Ferner kann die Substanz, vor allem sofern sie nicht flüssig ist, auch durch Weglösen der Kapselwand mit einem geeigneten Lösungsmittel, durch Scherkräfte, Reibung, Hitze, Ultraschall, Enzyme oder durch langsame Diffusion durch eine teilweise intakte Kapselwand freigesetzt werden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Kapseln können im gesamten bekannten Anwendungsbereich von Mikrokapseln eingesetzt werden, also z.B. überall dort, wo die Trennung von reaktivem Material erwünscht ist, wo Wirksubstanzen nicht sofort aktiv werden sollen, sondern eine kontrollierte Freigabe erfolgen soll, wo Flüssigkeiten in feste Formen übergeführt werden sollen, wo Gerüche verdeckt

209884/0956

BAD ORIGINAL

werden sollen usw.. Beispielsweise können Klebstoffe, Agrochemikalien wie Schädlingsbekämpfungsmittel z.B. Herbizide, Pestizide oder Fungizide oder Düngemittel; Aromastoffe, Farbstofflösungen, Farbbildnerlösungen, Treibstoffe, Öle, Katalysatoren, Geruchsstoffe, Reinigungsmittel etc. eingekapselt werden. Derartige und weitere Anwendungen werden z.B. in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13, 2. Auflage 1967, im Kapitel "Microencapsulations" von J.A. Herbig, beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Kapseln eignen sich insbesondere auch zur Herstellung von druckempfindlichen Kopierpapieren. Hierbei werden Farbstoffbildner gegebenenfalls zusammen mit Antioxydantien oder UV-Absorbern eingekapselt und auf die Papiere aufgebracht oder in die Papiermasse eingearbeitet. Die in der Regel als organische Lösung eingekapselten Farbbildner können z.B. auf der Rückseite eines Papiers aufgebracht sein. Durch Druck werden die Kapseln gesprengt und die Farbbildner-Lösung wird bildmässig auf die Oberseite eines darunterliegenden Papiers übertragen, welches mit einem Entwickler beschichtet ist.

Dieses Verfahren wird auch "Chemical-Transfer"-Verfahren genannt.

209884/0956

Beim sogenannten "Chemical-Self-Contained"-Verfahren werden der eingekapselte Farbstoffbildner und der Entwickler in einer Schicht auf dem Papier aufgebracht, so dass die Oberseite eines jeden Blattes permanent aktiv ist. Bei sogenannten "Monoform"-Papieren sind die Kapseln und der Entwickler zusammen in die Papiermasse eingearbeitet worden.

Als Entwickler werden z.B. sauer reagierende Kaoline verwendet.

Derartige mit den erfindungsgemäss hergestellten Kapseln beschichtete Papiere zeichnen sich durch eine hervorragende Lagerstabilität aus. Nach einer Lagerung von über 10 Stunden bei 100° C werden unveränderte, gute Durchschriften mit scharfen, unverschmierten Schrifträndern erhalten.

Teile und Prozente in den nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispielen beziehen sich auf das Gewicht.

209884/0956

Herstellungsvorschriften für reaktive Tenside

1. 206 Teile 36,5%igen wässrigen Formaldehyd, 170 Teile n-Butanol und 60 Teile Harnstoff versetzt man mit 8 Teilen 25%igem Ammoniak und erhitzt in einem Rührkolben mit absteigendem Kühler 2 Stunden auf 96° C, wobei insgesamt 32 Teile n-Butanol-Wasser-Gemisch abdestillieren. Nun kühlt man auf etwa 50° C ab und fügt 1 Teil 85%ige Phosphorsäure, gelöst in 20 Teilen n-Butanol zu. Dann erhitzt man im Vakuum auf 80° C, wobei Wasser und n-Butanol abdestillieren. Das Wasser wird aus dem Destillat abgetrennt, während das n-Butanol wieder in das Reaktionsgefäß zurückläuft. Nach 4 Stunden ist das Produkt praktisch wasserfrei und mit Benzol in jedem Verhältnis mischbar. Nun neutralisiert man durch Zusatz von 5 Teilen Triäthanolamin und dampft im Vakuum auf 212 Teile ein, wodurch man das Produkt erhält, welches nachfolgend als Lackharz A bezeichnet wird.

212 Teile des Harnstoff-Formaldehyd-Butanol-Lackharzes A (entspricht 1 Mol Harnstoff) werden mit 177 Teilen Polyäthylenglykol vom durchschnittlichen Molgewicht 1540 solange auf 120 bis 130° C erhitzt, bis das Produkt klar wasserlöslich geworden ist. Hierbei destillieren etwa 24 Teile Butanol ab. Nun versetzt man mit 35 Teilen Triäthanolamin und erhitzt weiter während einer Stunde auf 120° C.

209884/0956

BAD ORIGINAL

Das erhaltene Kondensationsprodukt versetzt man mit soviel destilliertem Wasser, dass eine 50%ige, schwach gelbliche, klare Lösung entsteht, welche mit Wasser beliebig weiter verdünnbar ist. Das Produkt erweist sich in alkalischer (pH = 9,0) oder schwach saurer Lösung (pH = 5,0) als ausgezeichneter Emulgator, durch starke Säure wird es, insbesondere bei höherer Temperatur, vernetzt. Aus 100 Teilen 50%iger Tensidlösung entstehen ungefähr 6 Teile unlösliches Harz.

II. 390 Teile Hexamethylolmelaminhexamethyläther, entsprechend 1 Mol Melamin, werden mit 372 Teilen (2 Mol) Dodecanol und 1540 Teilen (1 Mol) Polyäthylenglykol vom durchschnittlichen Molgewicht 1540 in Gegenwart von 3,35 Teilen 85%iger Phosphorsäure eine Stunde auf 115 bis 130° C erhitzt, wobei 97 Teile Methanol abdestillieren. Das Reaktionsprodukt neutralisiert man mit 10 Teilen Triäthanolamin. Man erhält ein wachsartiges, in Wasser leicht lösliches Tensid. Seine wässerigen Lösungen schäumen und weisen eine vorzügliche Emulgier- und Dispergierwirkung auf.

III. 212 Teile des in Vorschrift I beschriebenen Harnstoff-Formaldehyd-Butanol-Lackharzes A (entspricht 1 Mol Harnstoff) werden mit 70 Teilen Glykolsäurebutyl-

209884/0956

ester und 4 Teilen Eisessig im Vakuum auf 85 bis 90° C erhitzt, bis 42 Teile n-Butanol abdestilliert sind. Dann rührt man während einer Stunde bei 100° C weiter am Rückfluss. Schliesslich verdünnt man das Reaktionsprodukt mit 140 Teilen Aethanol, setzt 35 Teile festes Kaliumhydroxyd hinzu und erhitzt während 15 Minuten am Rückfluss, wobei die Estergruppen verseift werden. Nach dem Eindampfen im Vakuum erhält man 225 Teile einer festen, schwach bräunlichen, in Wasser leicht löslichen Substanz. Versetzt man die stark schäumende Lösung mit etwas Säure, so fällt ein in Lauge unlösliches, vernetztes Produkt aus.

IV. 126 Teile Melamin werden unter Zusatz von 18 Teilen 25%igem Ammoniak in 590 Teilen 36,5%igem methanolhaltigem wässrigem Formaldehyd bei 60° C gelöst. Man erwärmt auf 80° C und destilliert im Vakuum während etwa 20 Minuten 132 Teile eines Gemisches von Methanol und Wasser ab. Nun versetzt man mit 490 Teilen n-Butanol und destilliert weiter im Vakuum, wobei das übergehende Wasser-n-Butanol-Gemisch getrennt wird. Das n-Butanol läuft wieder in das Reaktionsgefäss zurück, während sich 118 Teile wässrige Schicht ausscheiden. Man fügt 3 Teile 85%ige Ameisensäure, gelöst in 5 Teilen n-Butanol, zu und destilliert nunmehr im ganzen 452 Teile n-Butanol ab, welches die letz-

209884/0956

ten Reste Wasser mitreisst. Man erhält 532 Teile eines viskosen, farblosen Harzes, welches mit Benzol in beliebigem Verhältnis mischbar ist und nachfolgend als Lackharz B bezeichnet wird.

532 Teile des Melamin-n-Butanol-Lackharzes B (enthaltend 1 Mol Melamin) werden mit 104 Teilen Triäthanolamin unter Rühren während 1 1/2 Stunden auf 120° C und dann während 1 1/2 Stunden auf 135 bis 140° C erhitzt, wobei 76 Teile n-Butanol abdestillieren. Man erhält nach dem Abkühlen 560 Teile eines klaren, viskosen, in 10%iger Essigsäure leicht löslichen Produktes. Dessen saure Lösungen weisen ein ausgezeichnetes Emulgiervermögen auf. Bei einem pH-Wert von 4,0 und leicht erhöhter Temperatur tritt Bildung eines unlöslichen Harzes ein. Diese Eigenschaften kennzeichnen das Produkt als Reaktivtensid. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 80 bis 85 %. In 5%iger wässriger Lösung bewirkt dieses Reaktivtensid eine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers von 72,75 dyn/cm auf 37,6 dyn/cm.

V. 445 Teile des Lackharzes B aus Vorschrift IV werden mit 50 Teilen eines Polyäthylenglykols vom durchschnittlichen Molekulargewicht 4000 versetzt. Man erwärmt auf 95 bis 100° C und fügt 3 Teile Eisessig hinzu. Man erhitzt solange weiter auf 95 bis 100° C, bis sich eine Probe

209884/0956

des Reaktionsproduktes in Wasser klar löst. Nun setzt man 70 Teile Trialkanolamin hinzu, verrührt und erwärmt noch während 2 Stunden auf 120° C. Nach dem Abkühlen erhält man eine farblose, wachsartige, mit Wasser bei 60° C leicht vermischbare Substanz. Durch Zugabe der gleichen Menge Wasser und etwas Essigsäure erhält man eine 50%ige schwach trübe Tensidlösung vom pH-Wert 8,1 bis 8,2. In 5%iger wässriger Lösung bewirkt dieses Reaktivtensid eine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers von 72,75 dyn/cm auf 41,0 dyn/cm.

209884/0956

Beispiel 1

Aus 400 g eines 1%igen, niedrig viskosen Methylcellulosehydrogens und 100 g 5-Allyl-5-isobutyl-barbitursäure mit einer mittleren Korngrösse bis zu 20 μ wird durch intensives Rühren mit einem hochtourigen Rührwerk eine homogene Suspension hergestellt.

Dieser Suspension werden 20 g einer 50%igen Lösung eines Reaktivtensides (gemäss Vorschrift I) zugesetzt. Darauf wird die Suspension mit gesättigter Zitronensäurelösung oder 6n-Phosphorsäure auf pH 2,5 angesäuert.

Anschliessend gelangt die Suspension sofort in einen Scheibenzerstäuber zur Sprühtrocknung (zwischen 30 - 40'000 U/min.). Die Lufteintrittstemperatur beträgt etwa 200° C, die Austrittstemperatur etwa 100 - 105° C.

Es werden 105 g eines gut fliessenden Pulvers erhalten.

Die einzelnen Einheiten dieses Pulvers bestehen aus einem Kern aus 5-Allyl-5-isobutyl-barbitursäure-Partikeln, welcher mit einer Hülle aus dem nunmehr polykondensierten Reaktivtensid I umgeben ist. Die Kapselwand enthält auch noch Methylcelluloseanteile.

209884/0956

Nach längerem Eluieren der so hergestellten Mikrokapseln in wässrigen Lösungen bleibt das polykondensierte Reaktivtensid in Form einer feinstrukturierten, intakten Hülle zurück, welche in wässrigen Lösungen löslich ist.

Anstelle von Reaktivtensid I kann mit ähnlich gutem Erfolg eines der Reaktivtenside II bis V verwendet werden.

209884/0956

Beispiel 2

Zu 50 g einer 3%igen Polyoxyäthylen-Sorbitan-Laurat-Lösung werden unter Rühren mit einem hochtourigen Rührwerk 125 g eines 4%igen Methylcellulosehydrogens (mittelviskos) und 10 g hochdisperser Kieselsäure zugegeben. Dieses Gemisch wird unter intensivem Rühren in 50 g Paraffinöl (mittlere Viskosität) eingetragen, mit Wasser auf 500 g ergänzt, wobei eine Öl-Wasser-Emulsions-Suspension erhalten wird.

450 g der so hergestellten Emulsion werden mit 50 g einer 50%igen Lösung des Reaktivtensides I gemischt und mit gesättigter Zitronensäurelösung oder 6n-Phosphorsäure bis pH 2,5 angesäuert.

Anschliessend wird diese Emulsion sofort, wie in Beispiel 1 beschrieben, der Sprühtrocknung unterworfen.

Man erhält etwa 60 g eines weissen Pulvers. Die einzelnen Einheiten des Pulvers bestehen aus Paraffin-tröpfchen, welche mit einer Hülle aus polykondensiertem Reaktivtensid verkapselt sind, wobei die Kapselwände auch noch Anteile von Methylcellulose und Kieselsäure enthalten.

209884/0956

Beispiel 3

Aus 400 g eines 1%igen, niedrig viskosen Hydroxypropylmethylcellulose-hydrogels (50 Cps) und 100 g 5-Allyl-5-isobutylbarbitursäure einer mittleren Korngrösse von etwa 20μ wird durch intensives Rühren mit einem hochtourigen Rührwerk eine homogene Suspension hergestellt. Der Suspension werden 5 g einer 50%igen Lösung eines Reaktivtensides (gemäss Vorschrift II) und 70 g einer 50%igen wässrigen Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates zugesetzt. Die erhaltene Suspension wird erneut durch ein hochtouriges Rührwerk homogenisiert und darauf mit gesättigter Weinsäurelösung auf pH 3,8 angesäuert, worauf sie unter leichtem Rühren sofort in einem Sprühtrockner, der mit einem hochtourigen Scheibenzerstäuber ausgerüstet ist, bei 30'000 - 40'000 U/min. sprühgetrocknet wird. Die Luft-eintrittstemperatur beträgt dabei 200°C , die Austritts-temperatur $90 - 105^{\circ}\text{C}$. Es werden dabei 115 g eines gut fliessenden Pulvers erhalten. Die Teilchen haben eine mittlere Teilchengrösse von $30 - 40\mu$ und bestehen aus einem Kern von Barbitursäurepartikeln, die mit einer Hülle aus unlöslichem Melamin-Formaldehyd-Kondensat und Methylcelluloseanteilen umgeben sind. Das Pulver kann zu Arzneiformen mit hinhaltender Wirkstofffreigabe verarbeitet werden.

209884/0956

Beispiel 4

Beispiel 3 kann mit ähnlich gutem Erfolg durch Einsatz entsprechender Mengen eines Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates und eines Reaktivtensides gemäss Vorschrift II. durchgeführt werden.

209884/0956

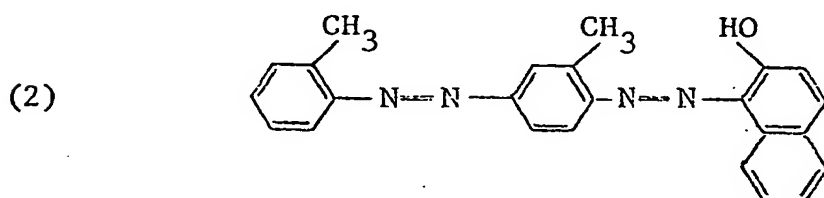
Beispiel 5

Aus einer Lösung aus 25 g gereinigtem Säureca-
sein, 20 g Harnstoff, 5 g Thioharnstoff, 3 g Natriumtetra-
borat, 127 g Wasser und 50 g 37%iger wässriger Formalde-
hyd-Lösung wird durch 12stündiges Stehenlassen bei Zimmer-
temperatur ein Vorkondensat hergestellt. Die Lösung nimmt
dabei den pH-Wert von 5,6 an. Sie wird anschliessend mit
464 g Wasser verdünnt. Mittels eines Schnellrührers wird
eine Mischung von 90 g chloriertem Diphenyl und 90 g Paraf-
finöl, in der 3,6 g Kristallviolettlacton und 2,4 g Benzoyl-
leukomethylenblau gelöst sind, in der Lösung des Vorkonden-
sates emulgiert, anschliessend auf pH 4 angesäuert und in
der üblichen Weise mit Hilfe eines Scheibenzerstäubers
sprühgetrocknet. (Lufteintritt 180° C, Luftaustritt 95° C).
Man erhält ein fast farbloses, feines, trockenes Pulver,
das auf einem mit einem sauren Entwickler beschichteten
Papier zerdrückt, augenblicklich blaue Farbeffekte erzeugt.
Das Kapselpulver ist damit für die Herstellung von druck-
empfindlichen Durchschreibepapieren geeignet.

209884/0956

Beispiel 6

In einer Lösung von 40 g eines Reaktivtensides gemäss Vorschrift IV in 400 g Wasser werden 100 g dünnflüssiges Paraffinöl, das mit dem Farbstoff der Formel



angefärbt ist, mit Hilfe eines geeigneten Rührwerks emulgiert. Zu dieser Emulsion wird eine Lösung von 20 g mittelviskosen Polyvinylpyrrolidon und 40 g Hexamethylolmelaminhexamethyläther in 100 g Wasser zugemischt. Die Emulsion wird mit gesättigter Zitronensäurelösung auf pH 3,5 angesäuert und unter weiterem Rühren in einem Sprühtrockner bei einer Lufteintrittstemperatur von 200° C und einer Austrittstemperatur von 95° C sprühgetrocknet. Dabei lassen sich 110 g eines gut fliessenden Trockenpulvers erhalten, das aus Kapseln von einer mittleren Teilchengrösse von etwa 20 μ besteht, die angefärbtes Paraffinöl enthalten. Beim Zerdrücken der Kapseln, z.B. auf Papier, erzeugen sie rote Farbeffekte.

209884/0956

Beispiel 7

200 g feingemahlenes Kaolin einer mittleren Teilchengrösse von 10μ wird mit 60 g einer 5%igen, äthanolischen Lösung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure granuliert und getrocknet. Die nach dem Trocknen erhaltenen Massen werden durch Mahlen erneut auf die mittlere Teilchengrösse von $10 - 20\mu$ zerkleinert und in 800 g einer 20%igen wässrigen Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates suspendiert. Der Lösung werden 20 g mittelviskoses Polyvinylpyrrolidon zugesetzt. Die danach erhaltene Suspension wird in der üblichen Weise der Sprühtrocknung unterworfen, nachdem sie mit gesättigter Weinsäurelösung auf pH 3,8 angesäuert wurde. Das dabei hergestellte Pulver ist ein schwer auswaschbares und daher lange wirksames Herbicid. Es weist eine mittlere Teilchengrösse von $30 - 40\mu$ auf.

Die Auswaschbarkeit des aktiven Prinzips kann durch die Aenderung der Menge an zugesetztem Schutzkolloid in gewisser Weise gesteuert werden, wobei mit steigender Menge auch die Auswaschbarkeit zunimmt.

209884/0956

Beispiel 8

In gleicher Weise wie in Beispiel 8 angegeben können durch Imprägnieren von Kaolin mit Phosphorsäureestern und anderen insektizid wirkenden Verbindungen (chlorierte Verbindungen) und anschliessender Verkapselung länger wirkende Insektizide mit verminderter Auswaschbarkeit hergestellt werden.

209884/0956

Beispiel 9

In 400 g einer Lösung von 5 g mittelviskosem Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Mischpolymerisat, 6 g Laktose, 6 g Polyäthylenoxidsorbitanoleat und 100 g eines härtbaren Phenol-Formaldehyd-Vorkondensates werden 6 g hochdisperse Kieselsäure suspendiert. In dieser Suspension werden 50 g Toluol, in denen 5 g Butylgummi gelöst sind, mittels eines Schnellrührers emulgiert. Dies erfolgt bei einem pH von 7,8. Die Emulsion wird unter dauerndem Rühren mit 6n-Phosphorsäure auf pH 3 angesäuert und unter weiterem Rühren - zur Aufrechterhaltung der Homogenität - in der üblichen Weise der Sprühkondensation unterworfen. Man erhält ein trockenes Pulver, das in Toluol gelösten Butylgummi enthält. Wird auf die Kapseln ein geringer Druck ausgeübt, so tritt der Inhalt aus, wobei das Lösungsmittel verdampft. Das Pulver stellt somit ein trockenes, durch Druck aktivierbares Klebemittel dar.

209884/0956

Beispiel 10

10 g hochdisperse Kieselsäure und 5 g Laktose werden in 400 Teilen einer 0,5%igen, wässrigen Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Mischpolymerisat-Lösung dispergiert bzw. gelöst. Der Lösung werden 20 g eines 50%igen, in Wasser gelösten reaktiven Tensides gemäss Vorschrift V und 50 g Hexamethylolmelamintrimethyläther zugefügt und die Lösung durch Rühren homogenisiert. In der Lösung werden 55 g Toluol durch hochtouriges Rühren emulgiert. Die Emulsion wird unter dauerndem weiterem Rühren mit 6n-Phosphorsäure auf pH 3 angesäuert und in der üblichen Weise sprühtrocknet (Eintrittstemperatur 180° C, Austrittstemperatur 85° C). Das dabei erhaltene, trockene Pulver gibt, wenn Druck darauf ausgeübt wird, unter Zerstörung der Hüllen Toluol frei. Es stellt daher ein gut zu handhabendes, trockenes Fleckentfernungsmittel dar.

209884/0956

Beispiel 11

In 500 g einer 1%igen wässrigen Lösung von mittelviskoser Methylcellulose werden 10 g Laktose, 5 g Glycerin, 40 g eines Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates und 20 g Hexamethylolmelaminhexamethyläther durch Rühren gelöst. Mit einem geeigneten Rührwerk werden darin 60 g Olivenöl so emulgiert, dass eine mittlere Teilchengrösse von ca. 10μ erhalten wird. Unter weiterem Rühren werden Mengen von gesättigter Zitronensäurelösung zugegeben, die zur Einstellung eines pH 3,5 - 4 ausreichen. Unmittelbar danach wird die Emulsion in der beschriebenen Weise sprühgetrocknet. Man erhält ein trockenes Pulver, das verkapseltes Olivenöl enthält. Auf diese Weise verkapseltes Olivenöl lässt sich in Papier verpacken.

209884/0956

Beispiel 12

Mit dem gleichen Vorgehen wie in Beispiel 12 kann statt Olivenöl auch z.B. Oelsäure verkapselt werden. Verkapselte Oelsäure eignet sich als Zusatz zu kosmetischen Zubereitungen (Pasten, Puder, Cremes). Der Inhalt der Kapseln kann z.B. durch Einmassieren in die Haut freigesetzt werden.

209884/0956

Beispiel 13

In 500 g einer wässrigen Lösung, die 100 g einer 50%igen Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates enthält, werden 5 g eines Reaktivtensides gemäss Vorschrift I und 60 g Hexamethylolmelaminhexamethyläther gelöst. In der resultierenden Lösung werden mit Hilfe eines Schnellrührers 100 g Maschinenöl mittlerer Viskosität bis zu einer mittleren Teilchengrösse von ca. 10μ emulgiert und die Emulsion mit 300 g Wasser verdünnt. Danach wird mit 6n-Phosphorsäure auf pH 3,5 angesäuert und in üblicher Weise sprühgetrocknet. Die resultierende Masse ist von fester Konsistenz und weist bei mechanischer Belastung wachsartige Eigenschaften auf. Sie kann als festes Schmiermittel gebraucht werden.

209884/0956

Beispiel 14

10 g mittelviskoses Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat-Mischpolymerisat, 10 g feindisperse Kieselsäure, 8 g Laktose und als reaktive Systeme 100 g eines Äthylenharnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates und 10 g einer 50%igen wässrigen Reaktivtensidlösung gemäss Vorschrift I werden in 500 g Wasser gelöst bzw. dispergiert. Mit Hilfe eines Rührers werden 80 g Pinienöl in dieser Lösung so emulgiert, dass die mittlere Teilchengrösse weniger als 5μ beträgt. Die Emulsion wird unter weiterem Rühren mit Zitronensäurelösung auf pH 4 angesäuert und mit Hilfe eines Scheibenzerstäubers der Sprühtrocknung unterworfen. Das resultierende trockene Pulver enthält verkapseltes Pinienöl und kann zur Aromatisierung und als Geruchskorrigens verwendet werden..

209884/0956

PATENTANSPRUECHE

1. Verfahren zur Einkapselung von in einer Flüssigkeit vorzugsweise mit Hilfe von Tensiden fein verteilter Substanz nach dem Sprühtrocknungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man die einzukapselnde Substanz in einem Verteilungsmittel in Gegenwart eines zur Bildung eines im Verteilungsmittel schwerlöslichen polymeren Produktes befähigten reaktiven Systems fein verteilt, und die so erhaltene Zubereitung der Sprühtrocknung unterwirft, sodass das reaktive System unter Bildung von Kapselwänden spontan polymerisiert und trockene Polymerkapseln erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives System Phenoplastvorkondensate oder Aminoplastvorkondensate verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Aminoplastvorkondensat ein unveräthertes oder mit höchstens 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoholen veräthertes Methylolmelamin und/oder einen entsprechenden Methylolharnstoff verwendet.

209884/0956

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Di- bis Hexamethylolmelamin als Aminoplastvorkondensat verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat als Aminoplastvorkondensat verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives System ein reaktives Tensid verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein stark oberflächenaktives Aminoplastvorkondensat verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein methyloolgruppenhaltiges Aminoplastvorkondensat verwendet, welches

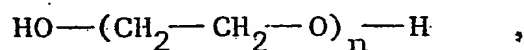
- a) Reste von mindestens 4 Kohlenstoffatomen enthaltenden Monohydroxyverbindungen und
- b₁) Reste von einem hydroxylgruppenhaltigen Amin oder

209884/0956

- b₂) Reste eines Polyäthylenglykols oder
- b₃) Reste eines mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Alkohols und Reste von an Kohlenstoffatome gebundenen Me-O₃S-Gruppen, wobei Me ein Alkalimetallatom bedeutet oder
- b₄) Reste von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, welche mit der Hydroxylgruppe an das Aminoplastvorkondensat gebunden sind, und gegebenenfalls einem hydroxylgruppenhaltigen Amin,
- enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein stark oberflächenaktives veräthertes Methylolmelamin oder einen entsprechenden Methylolharnstoff verwendet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein verätherte Methylolgruppen enthaltendes Aminoplastvorkondensat verwendet, dessen Methylolgruppen teilweise mit Hydroxyverbindungen der Formel



209884/0956

worin n eine ganze Zahl von 2 bis 115 bedeutet, und teilweise mit einem 4 bis 7 Kohlenstoffatome aufweisenden Monoalkohol veräthert sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid härtbare Aether von Methylolharnstoffen oder Methylolmelamine verwendet, deren Methylolgruppen mit Alkanolen, welche 4 bis 7 Kohlenstoffatome enthalten und mit Polyäthylenglykolen vom durchschnittlichen Molekulargewicht 1000 bis 5000 veräthert sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid verätherte Methylolgruppen enthaltende Aminoplastvorkondensate verwendet, deren Methylolgruppen teilweise mit mindestens 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Monohydroxyverbindungen und teilweise mit mindestens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Alkoholen umgesetzt sind, und welche an Kohlenstoffatome gebundene Me-O₃S-Gruppen enthalten, wobei Me ein Alkalimetallatom bedeutet.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein veräthertes Methylolgruppen enthaltendes Aminoplastvorkon-

209884/0956

densat verwendet, dessen Methylolgruppen teilweise mit Monohydroxyverbindungen, welche 4 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, teilweise mit aliphatischen Hydroxycarbonsäuren, welche 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und gegebenenfalls teilweise mit einem Alkanolamin, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, veräthert sind.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein Aminoplastvorkondensat verwendet, dessen Methylolgruppen teilweise mit einem Alkanol oder einer Fettsäure, welche je mindestens 4 Kohlenstoffatome enthalten und teilweise mit einem Alkanolamin, das 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, umgesetzt sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives Tensid ein Methylolmelamin verwendet, dessen Methylolgruppen teilweise mit einem Alkanol, welches 4 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist und teilweise Aethanol-, Diäthanol- oder Triäthanol veräthert sind.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das reaktive Tensid bzw. das Aminoplastvorkondensat geringer Oberflächenaktivität

209884/0956

durch Zugabe von Säure in den irreversibel unlöslichen Zustand überführt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als reaktives System eine Mischung aus einem Aminoplastvorkondensat geringer Oberflächenaktivität und einen reaktiven Tensid verwendet.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verteilungsmittel Wasser und als fein verteilte Substanz einen in Wasser unlöslichen und mit Wasser nicht reagierenden Stoff verwendet.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Verteilungsmittel mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel und als fein verteilte Substanz wasserlösliche Stoffe oder wässrige Lösungen davon verwendet.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass man bei 50 bis 250° C sprühtrocknet.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16,

209884/0956

18 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Scheibenpropeller oder Düsenzerstäuber verwendet.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, 18, 19 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem warmen Luftstrom sprühtrocknet.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserunlösliche Lösungsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Farbstoffe, Lösungen, Farbbildnerlösungen, Arzneimitteln, Klebstoffe, Düngemittel, Treibstoffe, Öle, Geruchsstoffe, Katalysatoren, Reinigungsmittel, Aromastoffe einkapselt.

24. Die nach einem der Ansprüche 1 bis 23 erhältlichen Kapselmassen.

25. Verwendung der Kapseln gemäss Anspruch 24 zur Herstellung von druckempfindlichem Kopiermaterial.

CIBA - GEIGY AG

209884/0956

ORIGINAL INSPECTED